

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. В.И. Ульянова-Ленина

На правах рукописи

САГИДУЛЛИН Александр Иванович

САМОДИФФУЗИЯ ДЕНДРИМЕРОВ В РАСТВОРАХ

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Казань 2004

Работа выполнена на кафедре молекулярной физики Казанского государственного университета им. В.И. Ульянова-Ленина.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Скирда В.Д.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Готлиб Ю.Я.

доктор физико-математических наук,
профессор Овчинников И.В.

Ведущая организация: Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится « 26 » февраля 2004 г. в « _____ » на заседании диссертационного совета Д 212.081.15 при Казанском государственном университете им. В.И. Ульянова-Ленина по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского государственного университета.

Автореферат разослан « _____ » января 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук,
профессор

М.В. Ерёмин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Важной информацией с точки зрения определения оптимальных условий синтеза и переработки полимеров являются данные об их динамических свойствах и, в частности, о диффузионном поведении макромолекул в растворах. В случае дендримеров существует всего несколько работ, посвященных экспериментальному изучению их самодиффузии (СД) в растворах [1-4], и только в работе [3] исследования были выполнены в достаточно широком диапазоне концентрации дендримеров. При этом СД макромолекул высоких поколений (выше пятого) не изучалась. Что касается попыток описания СД дендримеров в рамках единой теории, то имеются работы (например, [3]), в которых это удавалось сделать с помощью теорий свободного объема (ТСО) только для растворов дендримеров низких поколений. Для макромолекул средних поколений данный подход уже оказывается непродуктивным, и принимать его как некоторый общий метод описания динамики дендримеров в растворах, по-видимому, нельзя.

Таким образом, следует признать, что СД дендритных макромолекул в растворах и смесях все еще остается малоизученной, хотя как частные, так и общие закономерности СД и молекулярной динамики дендримеров, безусловно, имеют и большое фундаментальное значение. Например, такие результаты могли бы стимулировать развитие теории динамики дендримеров в рамках физики конденсированного состояния.

Одним из эффективных методов изучения ряда свойств конденсированных сред является спектроскопия, основанная на явлении ядерного магнитного резонанса (ЯМР). В частности, импульсные методики ЯМР зарекомендовали себя как продуктивные способы получения информации о локальной и трансляционной подвижности макромолекул больших молекулярных масс (ММ) в концентрированных растворах и расплавах.

Цель работы состояла в изучении методами ЯМР трансляционной подвижности и ядерной магнитной (ЯМ) релаксации ряда дендримеров различной химической природы, строения и поколений (включая дендримеры высоких поколений, в том числе близких к предельному) в растворах с разным содержанием макромолекул для нахождения наиболее общих закономерностей трансляционной динамики дендримеров в растворах.

Научная новизна

(а) Методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР с ИГМП) выполнено систематическое исследование трансляционной подвижности макромолекул в растворах полиаллилкарбосилановых (ПАКС) и полибутилкарбосилановых (ПБКС) дендримеров в широком диапазоне концентраций. При этом исследования для дендримеров высоких поколений выполнены впервые.

(б) Впервые показано, что экспериментальные концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии (КСД) дендримеров могут быть преобразованы к общему виду и объединены в обобщенную концентрационную зависимость приведенных КСД. Сделан вывод о существовании общих закономерностей СД дендримеров в растворах.

(с) Впервые для дендритных макромолекул были получены скейлинговые молекулярно-массовые зависимости критической концентрации (концентрации

перекрытия). Анализ данных зависимостей позволил сделать вывод о набухании макромолекул в растворах.

(d) По результатам анализа экспериментальных данных ЯМ релаксации поликарбосилановых дендримеров показано, что существует разница в подвижности звеньев дендритной матрицы, обусловленная их положением относительно ядра макромолекулы.

(e) Впервые методом ЯМР-диффузометрии зарегистрирована часть молекул растворителя, подвижность которых в течение времени диффузии характеризуется значением КСД, совпадающим с таковым для дендримера, и, следовательно, находятся внутри дендритной сетки. Данный результат свидетельствует о принципиальной возможности изучения методом ЯМР с ИГМП процессов молекулярного обмена между растворителем, находящимся снаружи и внутри дендримера.

(f) С помощью селективных методов ЯМР исследована трансляционная подвижность полярных макромолекул полиамидоаминных дендримеров с гидроксильными поверхностными группами (ПАМАМ-ОН) и получена обобщенная концентрационная зависимость приведенных КСД ПАМАМ-ОН, совпадающая с аналогичной зависимостью для поликарбосилановых дендримеров. Методом электрофоретического ЯМР измерен электрический заряд на цепях ПАМАМ-ОН.

Практическая значимость

(a) Результаты работы могут быть использованы для получения информации о СД симметричных дендримеров с целью определения оптимальных условий синтеза супрамолекулярных соединений на основе дендримеров и дальнейшей их переработки.

(b) Полученные экспериментальные результаты могут оказаться полезными при создании и развитии теоретической модели динамики дендритных макромолекул.

(c) Данные, касающиеся локальной подвижности звеньев дендритной матрицы и молекулярного обмена между растворителем, находящимся снаружи и внутри дендримера, демонстрируют возможности метода ЯМР в исследовании свойств дендримера, а также взаимодействий между дендримером и низкомолекулярным веществом. Такие данные могут оказаться полезными при прогнозировании результатов капсулирования дендримерами биологически и химически активных агентов в химическом и фармакологическом производстве.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Обоснованность и достоверность полученных результатов обеспечилась комплексным характером выполненных экспериментальных исследований, многократной повторяемостью измерений, проведенных на разных ЯМР-спектрометрах. При этом в дополнение к методу ЯМР с ИГМП были использованы методики ЯМР-релаксометрии и ЯМР высокого разрешения. Экспериментальные данные обрабатывались при помощи стандартных методов и подходов. Полученные результаты неоднократно представлялись на отечественных и международных научных форумах, где они анализировались на предмет достоверности и соответствия результатам, полученных другими научными группами.

Апробация работы. Результаты работы представлялись на следующих научных форумах: II Всероссийский Каргинский симпозиум с международным участием «Физика и химия полимеров на рубеже XXI века» (Черноголовка, 2000 г.), VII-X Всероссийские конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Йошкар-Ола, Казань, 2000-2003 г.г.), I Форум молодых ученых и специалистов Республики Татарстан (Казань, 2001 г.), II Научной конференции научно-образовательного центра КГУ «Материалы и технологии XXI в.» (Казань, 2001), 14th European Symposia on Polymer Spectroscopy ESOPS-14 (Dresden, Germany, 2001), 38th Annual Seminar "New Methods of NMR Spectroscopy and Their Application to Material Science, Biology and Medicine" (Jena, Germany, 2002), Joint 6th Austrian Polymer Meeting and XXIst International H.F. Mark - Symposium (Vienna, Austria, 2003), 3rd International Dendrimer Symposium (Berlin, Germany, 2003), 2nd International Symposium on "Reactive Polymers in Inhomogeneous Systems, Melts and at Interfaces" (Dresden, Germany, 2003).

В период с 2000 по 2003 г.г. результаты исследования также обсуждались на ежегодных отчетных конференциях Казанского госуниверситета и на научных семинарах в Дрезденском институте исследования полимеров (Дрезден, ФРГ).

Публикация результатов исследований. По теме диссертации опубликованы 3 статьи в центральной печати, 6 – в сборниках статей, 12 тезисов докладов на всероссийских и зарубежных конференциях.

Личный вклад автора. Автору принадлежат экспериментальные результаты исследования СД и ЯМ релаксации дендримеров, методические аспекты проведения исследований, в том числе разработка методики и выполнение эксперимента по регистрации молекул растворителя в дендритной матрице, основные идеи интерпретации полученных результатов.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы из 188 наименований. Работа содержит 5 таблиц и 60 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** приведены основные понятия о СД макромолекул в растворах, даны общие положения теоретических концепций, позволяющих в большей или меньшей степени успешно описывать экспериментальные результаты. В частности, обзорно рассмотрены ТСО, феноменологические и микроскопические теории динамики полимеров.

Наибольший интерес с точки зрения применимости к объяснению экспериментальных данных (концентрационных и молекулярно-массовых зависимостей КСД полимеров [5]) вызывает теория динамического скейлинга Де Жена [6]. Так, в ее рамках концентрационная зависимость КСД макромолекул $D(\varphi)$ описывается общим скейлинговым соотношением:

$$D(\varphi) \propto \varphi^{-\alpha(\varphi)} \quad (1)$$

где показатель степени $\alpha(\varphi)$ есть функция объемной концентрации полимера φ ; причем $\alpha = 0$ в пределе разбавленных растворов (при $\varphi \rightarrow 0$) и $\alpha = 3$ в области концентрированных растворов (при $\varphi \rightarrow 1$).

Подтверждением практической применимости теории динамического скейлинга [6] в определенной степени можно считать *универсальную* (обобщен-

ную) концентрационную зависимость КСД макромолекул в растворах гибкоцепных линейных полимеров [7]. Данная зависимость строится в безразмерных координатах $\log(D'(\varphi)/D_0)$ vs $\log(\varphi/\hat{\varphi})$; здесь $D_0 \equiv D(0) = \lim_{\varphi \rightarrow 0} D(\varphi)$ – КСД полимера в предельно разбавленном растворе, $D(\varphi)$ – КСД макромолекулы в растворе с концентрацией φ ; $L(\varphi)$ – нормировочная функция; D' – приведенный (нормированный) КСД макромолекул:

$$D'(\varphi) = D(\varphi)/L(\varphi). \quad (2)$$

Величина $\hat{\varphi}$ есть критическая концентрация макромолекул, при которой полимерные клубки начинают перекрывать друг друга. Функция $L(\varphi)$ содержит информацию об изменении локальной подвижности сегментов полимерной цепи с ростом концентрации макромолекул. На практике данную функцию находят экспериментально [7] по концентрационным зависимостям времен спин-спиновой ($T_2(\varphi)$) или спин-решеточной ($T_1(\varphi)$) ЯМ релаксации макромолекул:

$$L(\varphi) = T_2(\varphi)/T_2(0) \text{ или } L(\varphi) = T_1(\varphi)/T_1(0), \quad (3)$$

где $T_2(0) = \lim_{\varphi \rightarrow 0} T_2(\varphi)$, $T_1(0) = \lim_{\varphi \rightarrow 0} T_1(\varphi)$ – соответственно, времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации полимера в предельно разбавленном растворе; $T_2(\varphi)$ и $T_1(\varphi)$ – времена релаксации в растворе с концентрацией φ .

После нормировки (2) в координатах $\log(D'(\varphi)/D_0)$ vs $\log(\varphi/\hat{\varphi})$ экспериментальные концентрационные зависимости $D(\varphi)$ макромолекул удастся объединить в виде одной кривой – универсальной концентрационной зависимости приведенных КСД гибкоцепных полимеров [7]. Заметим, что изложенный подход оказался применимым для растворов полимеров и с «хорошим», и с Θ -растворителями, а также для водных растворов глобулярных белков [8].

В первой главе также выполнен краткий обзор научных публикаций,

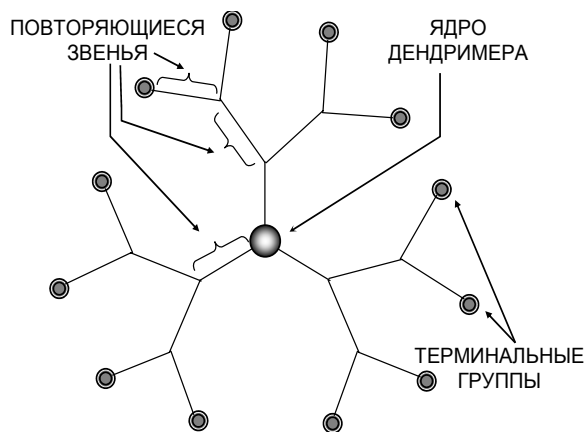


Рис. 1. Схематическое изображение дендритной макромолекулы

посвященных новому классу разветвленных каскадных полимеров – дендримеров [9]. Двумерное схематическое изображение симметричной дендритной макромолекулы представлено на рис. 1. Дендримеры характеризуются целым рядом уникальных физико-химических свойств. Так, необычными для полимеров и типичными для дендримеров оказываются, например, молекулярно-массовые зависимости оптической плотности и характеристической вязкости, имеющие

экстремумы в области промежуточных значений молекулярной массы (M), или их поколений G [9]. (Номер поколения дендримера G показывает, на каком этапе синтеза он был получен.) Наиболее важные современные результаты исследования трансляционной подвижности дендримеров в растворах описаны в работах [1-4].

Во **второй главе** рассматриваются основы явления ЯМР, методов ЯМР-релаксометрии и диффузометрии, а также приводятся характеристики использованных в работе ЯМР-спектрометров.

Объекты исследований. Исследовались растворы полиаллилкарбосилановых (ПАКС), полибутилкарбосилановых (ПБКС) дендримеров в дейтерохлороформе и полиамидоаминных дендримеров с гидроксильными поверхностными группами в метаноле.

Таблица 1. Дендримеры и их растворы

Дендример	Поколение, <i>G</i>	Условное обозначение дендримера	Молекулярная масса, $M_w, \text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$	Диапазон концентрации макромолекул в исследованных растворах, об. доли
ПБКС	3	ПБКС 3	4 299	0,036-0,71
	4	ПБКС 4	8 946	0,038-0,70
	5	ПБКС 5	17 900	0,034-0,66
	6	ПБКС 6	36 122	0,027-0,70
	7	ПБКС 7	72 536	0,041-0,59
ПАКС	5	ПАКС 5	11 831	0,01-0,57
	6	ПАКС 6	23 952	0,01-0,62
	7	ПАКС 7	48 336	0,01-0,53
ПАМAM-ОН	3	ПАМAM-ОН 3	6 941	0,001-0,48
	4	ПАМAM-ОН 4	14 279	0,001-0,45

Поликарбосилановые дендримеры были получены в лаборатории синтеза элементоорганических полимеров Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (г. Москва). Растворы ПАМAM-ОН дендримеров были приобретены в фирме *Aldrich*. Основные характеристики дендримеров и их растворов приведены в табл. 1. На рис. 2. показаны структурные формулы ПАКС, ПБКС и ПАМAM-ОН.

Исследования СД дендримеров проводились методом *стимулированного спинного эха с ИГМП*. Коэффициенты самодиффузии макромолекул определялись из анализа кривых диффузионных затуханий (ДЗ) [5]:

$$A(2\tau, \tau_1, g) / A(2\tau, \tau_1, 0) \equiv A(\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d) / A(0) = \sum_i p'_i \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 D_i t_d), \quad (4)$$

где $p'_i = p_i \exp(-2\tau/T_{2i} - \tau_1/T_{1i}) / \sum_i p_i \exp(-2\tau/T_{2i} - \tau_1/T_{1i})$ и p_i – кажущаяся и истинная населенности i -ой компоненты системы; τ, τ_1 – интервалы времени, соответственно, между первым и вторым, и вторым и третьим 90° радиочастотными импульсами; γ – гиромагнитное отношение резонирующих ядер; δ, g – длительность и амплитуда ИГМП, соответственно; $A(0) = A(2\tau, \tau_1, 0)$ – амплитуда сигнала стимулированного эха при $g = 0$; $t_d = \Delta - \delta/3$ – время диффузии; Δ – время между импульсами градиента магнитного поля; D_i, T_{1i}, T_{2i} – КСД,

время спин-решеточной и спин-спиновой ЯМ релаксации i -ой компоненты системы.

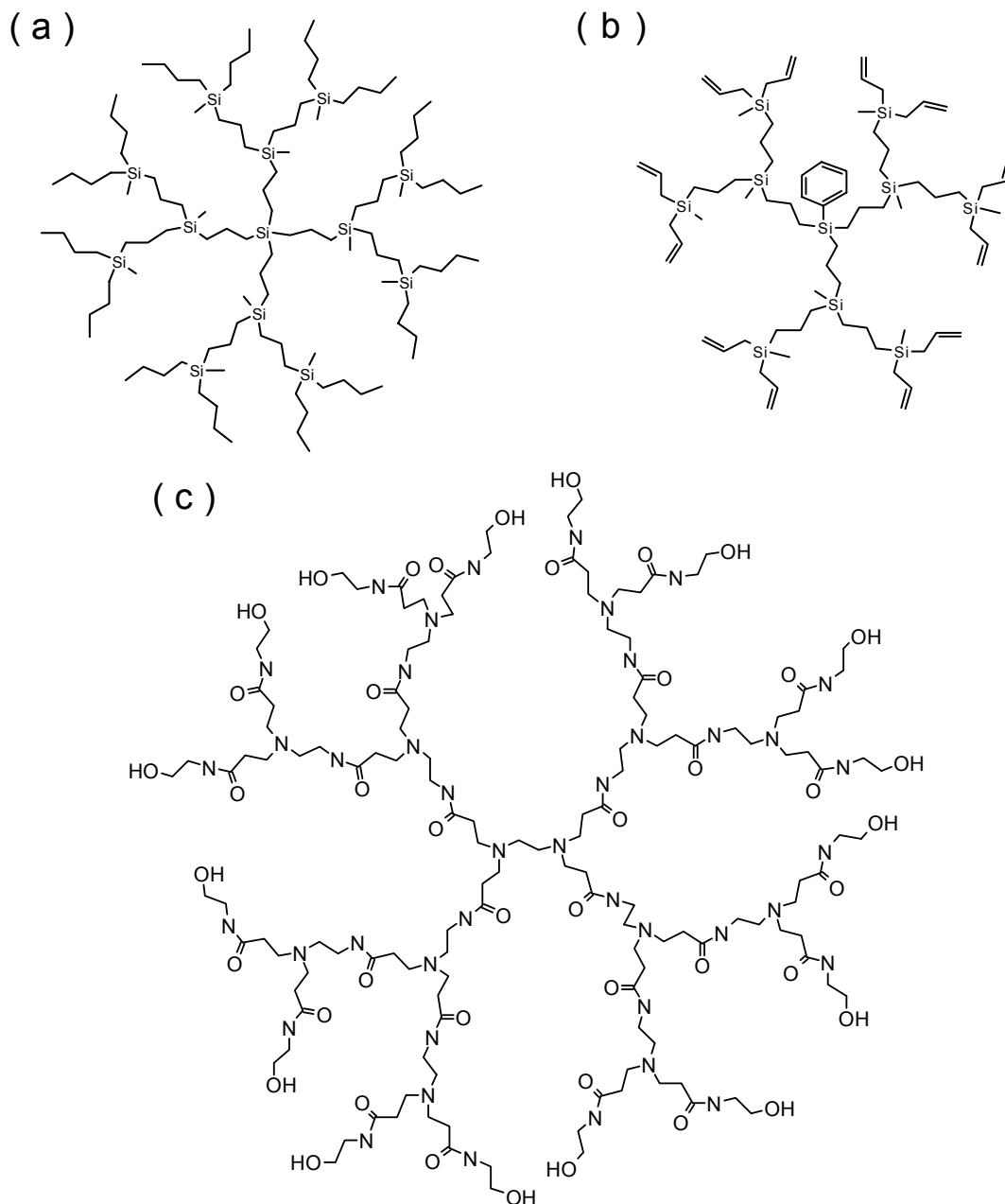


Рис.2 Макромолекулы второго поколения:
(a) ПБКС, (b) ПАКС и (c) ПАМAM-ОН дендримеров

Для измерений времен T_2 использовалась импульсная последовательность Карра-Парселла-Мейбума-Гилла (**КПМГ**): $90^\circ_x (-\tau - 180^\circ_y -)_n$. Значения времен T_1 определялись двумя методами: методом *инверсии-восстановления* намагниченности и методом *измерения T_1 за одно прохождение* [10].

Растворы ПАКС дендримеров изучались при температуре $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$, растворы ПБКС – при $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$, растворы ПАМAM-ОН – при $(20,0 \pm 0,2)^\circ\text{C}$.

Основные характеристики ЯМР-спектрометров:

- (a) спектрометр ЯМР с частотой резонанса ^1H $f = 64$ МГц, максимальная амплитуда ИГМП $g_{\text{max}} = 30 \text{ Тл м}^{-1}$;
(b) ЯМР-релаксометр с частотой резонанса ^1H $f = 64$ МГц;

- (с) спектрометр ЯМР Bruker AVANCE™ 300 с частотой резонанса ^1H $f = 300$ МГц, для измерения КСД оборудовался приставкой Bruker Micro2.5 с $g_{\text{max}} = 1 \text{ Тл м}^{-1}$;
- (д) спектрометр ЯМР Bruker AVANCE™ 500 с частотой резонанса ^1H $f = 500$ МГц, для измерения КСД оборудовался приставкой Diff30 с $g_{\text{max}} = 12 \text{ Тл м}^{-1}$.

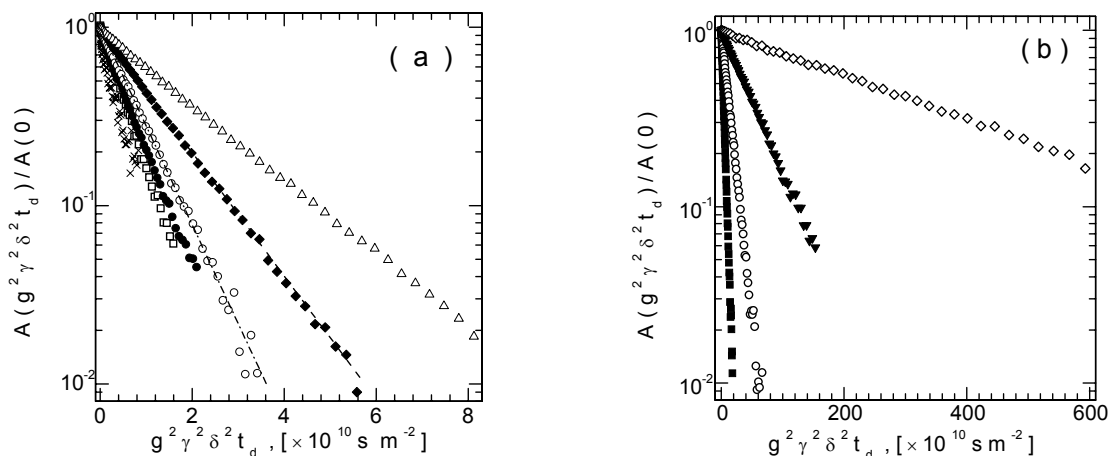


Рис. 3 Характерный вид диффузионных затуханий, полученных для систем ПАКС 5/дейтерированный хлороформ с содержанием макромолекул (в об. долях):
 а) – 0,01 (×), 0,05 (□), 0,10 (●), 0,14 (○), 0,21 (◆) и 0,27 (△);
 б) – 0,33 (■), 0,41 (○), 0,49 (▼) и 0,51 (◇)

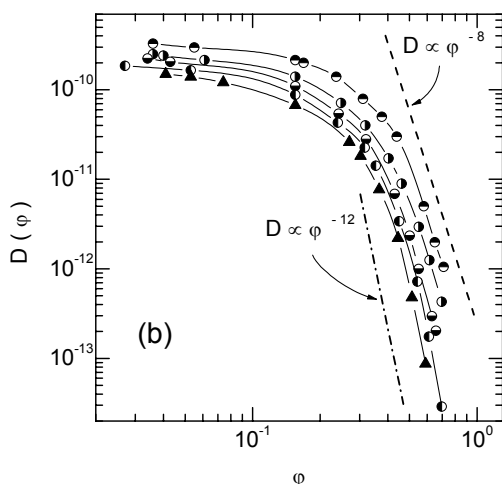


Рис. 4. Концентрационные зависимости КСД дендримеров в системах ПБКС/дейтерохлороформ для макромолекул третьего (⊖), четвертого (⊙), пятого (⊖), шестого (●) и седьмого (▲) поколений

В третьей главе рассмотрены результаты экспериментального исследования растворов ПАКС и ПБКС дендримеров методами ЯМР диффузометрии и релаксометрии.

На рис. 3 показаны ДЗ для ПАКС 5. Их форма удовлетворительно описывается одноэкспоненциальным выражением вида (4), не зависит от времени диффузии для всех изученных поколений ПАКС и ПБКС и характеризуется КСД дендримера D , зависящим только от концентрации макромолекул ϕ . Диффузионные затухания для ПАКС 6, 7 и ПБКС 3, 4, 5, 6, 7 в растворах с дейтерохлороформом, также имеют простую одноэкспоненциальную форму.

Рис. 4 иллюстрирует вид концентрационных зависимостей КСД $D(\phi)$, полученных для ПБКС. Как и

в [3], описать вид данных зависимостей в области концентрированных раство-

ров (при $\varphi > 0,4$) в рамках ТСО не удалось.

Принимая во внимание тот факт, что дендример является макромолекулой, состоящей подобно линейным полимерам из мономерных звеньев (повторяющихся звеньев), была выполнена попытка анализа формы полученных концентрационных зависимостей КСД ПАКС и ПБКС в рамках базовых положений теории динамического скейлинга [5-7].

Как видно из рис. 4, в области разбавленных растворов зависимости $D(\varphi)$ стремятся к некоторому постоянному значению КСД $D_0 = \lim_{\varphi \rightarrow 0} D(\varphi)$ и могут быть описаны соотношением $D(\varphi) \propto \varphi^0$, в области концентрированных растворов их форма может быть определена соотношением $D(\varphi) \propto \varphi^{-\alpha(\varphi)}$. При этом значения $\alpha(\varphi)$ определяются индивидуальными характеристиками систем дендример/растворитель. В частности, для ПБКС α принимает значения от 8 до 12 по мере увеличения номера поколения от 3 до 7. Чтобы описать полученные концентрационные зависимости КСД дендримеров в рамках теории динамического скейлинга [6] и попытаться получить общие закономерности СД дендритных макромолекул, необходимо найти нормировочные функции $L(\varphi)$ по (3) и получить концентрационные зависимости приведенных КСД дендримеров $D'(\varphi)$ (2). С этой целью были исследованы спин-спиновая и спин-решеточная ЯМ релаксации ПАКС и ПБКС.

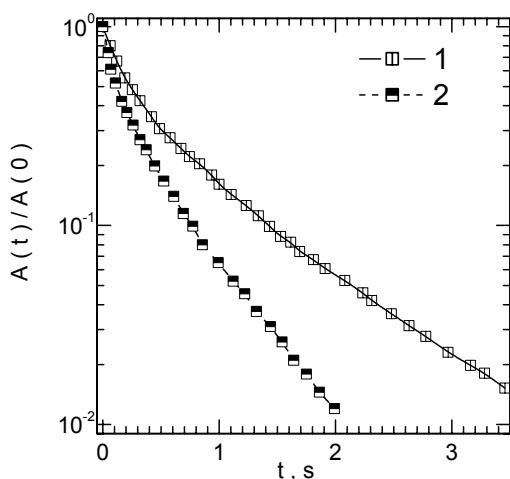


Рис. 5. T_1 - релаксационные спады намагниченности для макромолекул ПАКС 6 в растворах с объемной концентрацией макромолекул $\varphi = 0,23$ (\square) и $\varphi = 0,44$ (\blacksquare)

На рис. 5, на примере растворов ПАКС 6 с $\varphi = 0,23$ и $\varphi = 0,44$ показаны типичные T_1 -релаксационные спады намагниченности, полученные для растворов поликарбосилановых дендримеров на спектрометре низкого разрешения с частотой резонанса ^1H 19,8 МГц. Представленные релаксационные спады имеют сложную неэкспоненциальную форму и характеризуются спектром времен T_1 , существование которого может объясняться как присутствием неэквивалентных протонов в структуре дендритной сетки, так и возможной разницей в подвижности протонов, принадлежащих одинаковым химическим группам, но находящихся в разных каскадах дендримера. Для получения более детальной информации о продольной

релаксации дендримеров были выполнены релаксационные измерения растворов ПАКС 5 ($\varphi = 0,07$) на спектрометре высокого разрешения с частотой резонанса ^1H 500 МГц. Разницу в значениях времен спин-решеточной релаксации протонов разных химических групп у ПАКС легко увидеть, сравнив кривые восстановления намагниченности для разных линий спектра ЯМР, изображенных на рис.6-а. Как видно из рис. 6-а, кривые восстановления проходят через точку нулевой амплитуды в разные моменты времени для протонов разных химических групп.

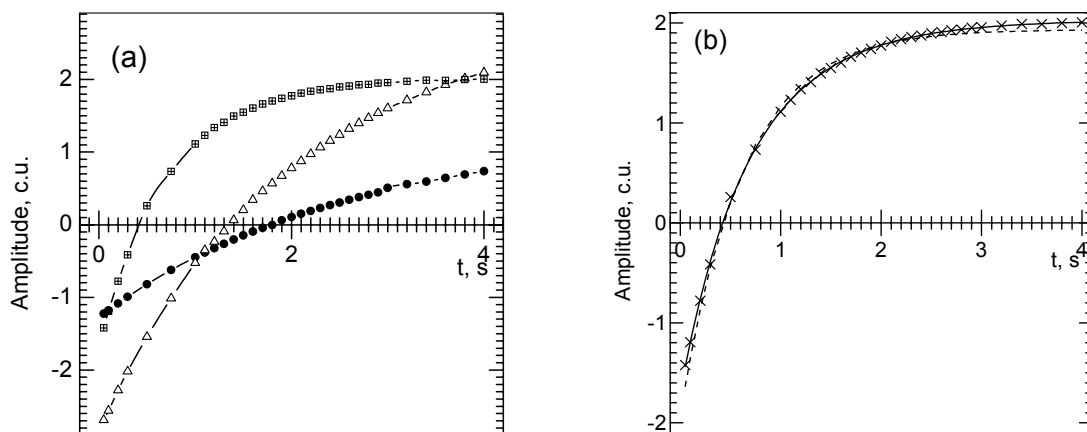


Рис. 6. T_1 релаксационные кривые для раствора ПАКС 5 с дейтерированным хлороформом при $\phi = 0,07$. а) – Кривые восстановления намагниченности для протонов метиновой (●) и метиленовой (△) групп на поверхности дендримера, для протонов метильных (⊠) групп повторяющихся звеньев; б) – кривая восстановления намагниченности для протонов метильных (×) групп повторяющихся звеньев ПАКС 5, пунктирная линия построена в предположении одноэкспоненциального, а сплошная линия – двухэкспоненциального выражения для кривой восстановления.

Нами было также обнаружено, что форма кривых восстановления для метильных и метиленовых групп, расположенных во всех каскадах ПАКС дендримеров, не может быть описана простой одноэкспоненциальной функцией, характеризующей процесс продольной релаксации. Оказалось, что форма этих релаксационных кривых более точно описывается многоэкспоненциальными функциями (рис. 6-б). Последний результат служит косвенным доказательством существования разницы в подвижности узлов дендритной сетки в зависимости от их удаленности относительно ядра дендримера и подтверждает гипотезу о наличии такой разницы, высказанную ранее в [9].

В целом неэкспоненциальность формы релаксационных кривых, полученных для поликарбосиловых дендримеров (рис. 5), делает получение L функций проблематичным из-за неопределенности в выборе необходимой компоненты спектра времен релаксации макромолекул. Задача могла бы существенно упроститься, если бы все значения T_{1i} из спектра времен спин-решеточной ЯМ релаксации изменялись симбатно. В таком случае для получения L функций как $L(\phi) = T_1(\phi) / T_1(0)$ можно использовать любое из T_{1i} .

На рис. 7 представлены те же релаксационные затухания, что и на рис. 5, но в масштабированных по оси абсцисс координатах $\log(A(t)/A(0))$ vs λt , здесь λ – коэффициент масштабирования. Для кривой 1 $\lambda = 1$, для кривой 2 λ подбирался из условия наилучшего совпадения этих двух линий в масштабированных координатах и оказался равным 2,7. Как видно из рис. 7, в результате такого масштабирования кривые релаксационных спадов удается совместить, что доказывает факт симбатного изменения всех значений T_1 из спектра времен продольной ЯМ релаксации дендримеров в зависимости от их концентрации. Таким образом, для определения вида L функций можно использовать любое

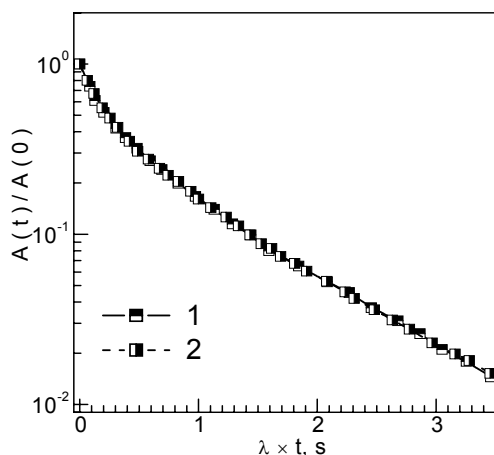


Рис. 7. Релаксационные спады намагниченности по T_1 для ПАКС 6 в растворах с объемной концентрацией макромолекул $\varphi = 0,23$ (\square) и $\varphi = 0,44$ (\blacksquare), построены в масштабированных по оси абсцисс системах координат: для кривой 1 $\lambda = 1$, для кривой 2 $\lambda = 2,7$

$L(\varphi)$ по экспериментальным концентрационным зависимостям средних времен $\overline{T}_1(\varphi)$ или $\overline{T}_2(\varphi)$ в соответствии с выражениями:

$$L(\varphi) = \overline{T}_1(\varphi) / \overline{T}_1(0) \text{ или } L(\varphi) = \overline{T}_2(\varphi) / \overline{T}_2(0) \quad (5)$$

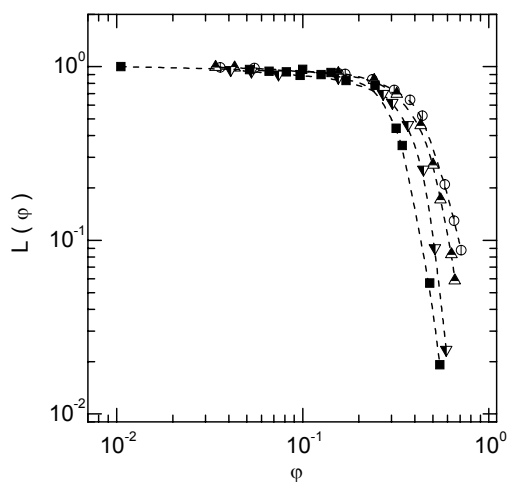


Рис. 8. Нормировочные функции для дендримеров: ПБК 3 (\circ), ПБК 5 (\triangle), ПБК 7 (∇) и ПАКС 7 (\blacksquare).

выражению (2) на соответствующую каждому поколению дендримеров функцию $L(\varphi)$. В результате такой процедуры в координатах $\log(D'(\varphi)/D_0)$ vs $\log \varphi$ удалось получить подобные кривые, характери-

значение T_{1i} из спектра, в том числе и среднее время спин-решеточной релаксации \overline{T}_1 . При изучении особенностей спин-решеточной ЯМ релаксации макромолекул ПБК 3, 4, 5, 6, 7 и ПАКС 5, 7 были получены результаты, аналогичные представленным выше на примере продольной релаксации ПАКС 6.

При исследовании спин-спиновой релаксации поликарбосиловых дендримеров было обнаружено, что процесс их T_2 -релаксации также определяется спектром времен T_{2i} . Также было доказано, что все T_{2i} изменяются симбатно с ростом концентрации дендримера в растворе.

Все вышесказанное дало достаточно веские основания для нахождения нормировочных функций

где $\overline{T}_1(\varphi)$ и $\overline{T}_2(\varphi)$ – соответственно, средние времена спин-решеточной и спин-спиновой ЯМ релаксации дендримера в растворе с содержанием макромолекул φ , $\overline{T}_1(0)$ и $\overline{T}_2(0)$ – соответствующие средние времена ЯМ релаксации макромолекул в предельно разбавленном растворе. Экспериментально также было показано, что L функции, полученные по зависимостям $\overline{T}_1(\varphi)$ и $\overline{T}_2(\varphi)$, совпадают.

Некоторые нормировочные функции $L(\varphi)$, найденные для макромолекул семейств ПБК и ПАКС дендримеров, представлены на рис. 8.

Экспериментальные концентрационные зависимости КСД дендримеров были нормированы согласно

зующиеся двумя асимптотами, вид которых можно формально описать скейлинговым соотношением (1), если принять $\alpha = 0$ для асимптоты в пределе разбавленных растворов ($\varphi \rightarrow 0$) и $\alpha = 3$ для асимптоты в диапазоне концентрированных растворов. Значения критической концентрации $\hat{\varphi}$ были найдены из пересечения этих асимптот, и, например, для ПАКС 3 ($M_w = 4299$ г·моль⁻¹) $\hat{\varphi} = 0,229 \pm 0,005$, для ПБКС 7 ($M_w = 72537$ г·моль⁻¹) $\hat{\varphi} = 0,173 \pm 0,005$. В результате также были получены молекулярно-массовые зависимости $\hat{\varphi}(M)$, которые могут быть представлены в виде скейлинговых соотношений

$$\hat{\varphi}(M) \propto M^{-0,18 \pm 0,01} \quad (6a)$$

и
$$\hat{\varphi}(M) \propto M^{-0,100 \pm 0,005} \quad (6b)$$

для ПАКС и ПБКС, соответственно.

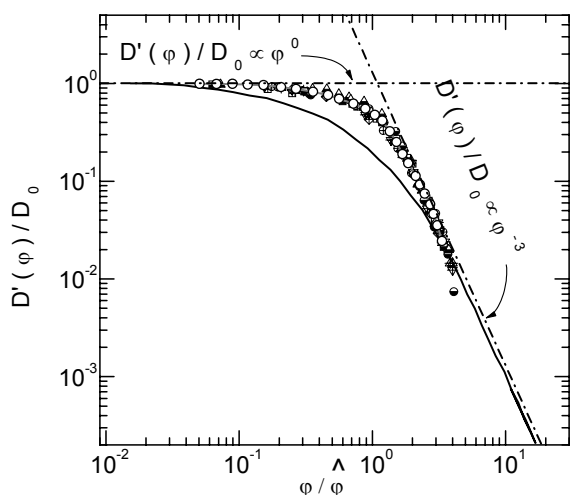


Рис. 9. Концентрационные зависимости приведенных КСД для дендримеров ПБКС 3 (⊞), 4 (⊕), 5 (⊡), 6 (⊣), 7 (⊕), и ПАКС 5 (⊞), 6 (⊕), 7 (⊡). На рисунке также изображены обобщенная концентрационная зависимость приведенных КСД глобулярных белков в водных растворах (—○—) [8] и универсальная концентрационная зависимость КСД макромолекул в растворах гибкоцепных линейных полимеров (—) [7]. Характерные асимптоты показаны штих-пунктирными линиями.

Концентрационные зависимости приведенных КСД дендримеров ПАКС 5, 6, 7 и ПБКС 3, 4, 5, 6, 7 построены в координатах с безразмерными осями $\log(D'(\varphi)/D_0)$ vs $\log(\varphi/\hat{\varphi})$ на рис. 9. Как видно из рис. 9, все полученные зависимости удается объединить в обобщенную концентрационную зависимость приведенных КСД поликарбосилановых дендримеров. Существование такой обобщенной зависимости дает основания для рассуждений о наличии общих закономерностей СД ПАКС и ПБКС дендримеров в растворах с дейтерохлороформом, по крайней мере, для макромолекул исследованных поколений. Кроме того, показанный на рис. 9 результат также позволяет утверждать, что индивидуальные особенности дендримеров (ММ, функциональность ядра, природа терминальных групп) не оказывают существенного влияния на общий характер обсуждаемых закономерностей СД дендримеров, но влияют на их локальные характеристики, исключенные нами в результате нормировки исходных КСД на функции $L(\varphi)$.

На рис. 9 для сравнения также изображены универсальная концентрационная зависимость КСД макромолекул в растворах линейных полимеров [5, 7] и обобщенная концентрационная зависимость приведенных КСД белков в водных растворах [8]. Как видно из рис. 9, обобщенная концентрационная зави-

симось КСД дендримеров совпала с аналогичной зависимостью для линейных полимеров только в пределе разбавленных и в области концентрированных растворов. В промежуточной области концентраций макромолекул данные кривые существенно различаются.

Из сравнения обобщенных концентрационных зависимостей КСД белков и дендримеров, видно (рис. 9), что они совпадают во всей области исследованных концентраций макромолекул (от 0,01 до 0,5 об. долей). Данный результат дает основания характеризовать поведение дендритных макромолекул как систем, имеющих схожие с глобулярными белками механизмы взаимодействия. К таковым следует отнести, по-видимому, отсутствие зацеплений и значительного взаимного проникновения макромолекул.

Интересные результаты могут быть получены из анализа зависимостей $\hat{\phi}(M)$. Так, известно, что для суспензии сферических частиц одинаковой плотности значение концентрации перекрывания не зависит от их размеров и молекулярной массы. В случае растворов клубков линейных полимеров [7] зависимость критической концентрации $\hat{\phi}(M)$ определяется соотношением $\hat{\phi}(M) \propto M^{-(0,50 \pm 0,03)}$, что обусловлено фактором уменьшения плотности собственных мономерных звеньев в клубке с ростом ММ. В [5, 7] было установлено, что для растворов полимера с Θ -растворителем экспериментальные зависимости $\hat{\phi}(M)$ совпадают с молекулярно-массовой зависимостью критической концентрации ϕ^* , условно разделяющей области разбавленных и полуразбавленных незацепленных растворов. Зависимость $\phi^* \propto MR^{-3}(M)$ была получена Де Женом [6] в теории динамического скейлинга и связана с радиусом Флори R . Для величины R справедливо скейлинговое соотношение $R(M) \propto M^\beta$. Если и в случае дендримеров $\hat{\phi}$ имеет смысл концентрации перекрывания дендритных сфер, то можно попытаться получить молекулярно-массовую зависимость размера дендримеров. Можно допустить, что соотношение $R(M)$ для дендримеров описывается как $R(M) \propto M^\beta$, и зависимость $\hat{\phi}(M)$ для систем дендример/растворитель связана с $R(M)$ также как концентрация перекрывания $\phi^* \propto MR^{-3}(M)$. Тогда, используя результаты (6a) и (6b) для ПАКС и ПБКС дендримеров получаем, соответственно: $MR^{-3} \propto M^{-0,18 \pm 0,01}$ и $MR^{-3} \propto M^{-0,100 \pm 0,005}$.

Таким образом, в рамках наших рассуждений молекулярно-массовые зависимости размера ПАКС и ПБКС дендримеров описываются, соответственно, скейлинговыми соотношениями:

$$R(M) \propto M^{0,39 \pm 0,02} \quad (7a)$$

и
$$R(M) \propto M^{0,36 \pm 0,01} \quad (7b)$$

Зависимости $R(M)$ могут быть также найдены и из вычислений гидродинамического радиуса макромолекул по формуле Эйнштейна-Стокса на основе экспериментальных молекулярно-массовых зависимостей $D_0(M)$. Полученные нами таким образом зависимости $R(M)$ также удовлетворительно описываются степенными соотношениями со скейлинговыми показателями $0,38 \pm 0,01$ для ПАКС и $0,35 \pm 0,01$ для ПБКС дендримеров, что согласуется с результатами (7a) и (7b).

Таким образом, полученные в работе результаты по зависимостям $R(M)$ для дендримеров показывают, что ПАКС и ПБКС следует относить к макромолекулам, плотность собственных мономерных звеньев которых уменьшается с ростом их ММ. Это свидетельствует о набухании дендримеров в растворе, хотя и в существенно меньшей степени по сравнению с клубками линейных полимеров. Заслуживает внимания отличие показателей β , вычисленных для ПАКС и ПБКС дендримеров. В частности, для поликарбосиланов с трифункциональным ядром (ПАКС) значение β , как и ожидалось, оказалось несколько больше, чем для дендримеров с четырехфункциональным ядром (ПБКС). Это является дополнительным свидетельством в пользу достоверности комплекса полученных результатов и справедливости примененных к их анализу подходов.

Заметим также, что в хорошем согласии с нашими экспериментальными результатами находится ряд данных о зависимостях $R(M)$, полученных и другими авторами для растворов других семейств дендримеров [1-4].

В целом, результаты анализа зависимостей $R(M)$ для поликарбосиланов свидетельствуют о присутствии заметного количества молекул растворителя

внутри дендримеров. В связи с этим на примере системы ПАКС 5/дейтерохлороформ/толуол нами были выполнены прямые исследования подвижности растворителя в системе дендимер/растворитель. Селективным методом ЯМР на спектрометре высокого разрешения Bruker AVANCE 500 удалось зафиксировать ДЗ, характеризующее только молекулы толуола. Наиболее важным в этой серии исследований было установление того факта, что часть молекул растворителя движутся с КСД близким к КСД макромолекул (рис. 10). Такой результат доказывает, что молекулы растворителя действительно проникают внутрь дендритной матрицы. Малая, по сравнению с ожидае-

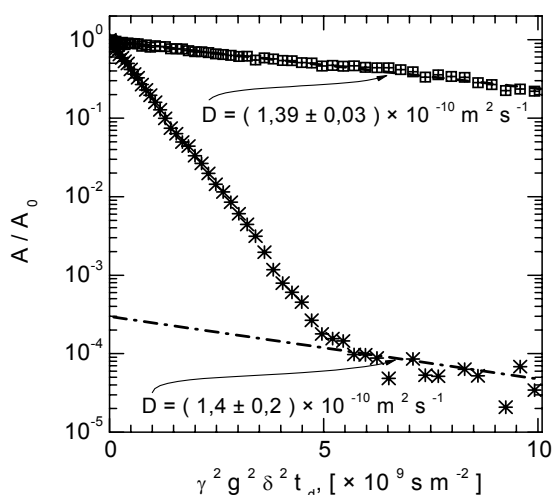


Рис. 10. Диффузионные затухания, полученные для дендримера ПАКС 5 (⊠) и толуола (*) по соответствующим линиям спектра ЯМР. Результат получен при $\delta = 0,5$ мс, $t_d = 5,4$ мс.

мой, относительная доля «медленно движущихся» молекул растворителя (0,0003) может свидетельствовать о быстром, по сравнению с временем ЯМР-эксперимента ($t_d = 5$ мс), молекулярном обмене между растворителем внутри и снаружи дендримеров.

В четвертой главе обсуждаются результаты исследования СД и поперечной ЯМ релаксации ПАМAM-ОН двух поколений (G : 3, 4) в метанольных растворах. Рассматривается возможность получения обобщенной концентрационной зависимости приведенных КСД макромолекул ПАМAM-ОН, химическая природа и структура кроны которых отличается от таковых для ПАКС и

ПБКС. Исследования растворов ПАМAM-ОН были выполнены на ЯМР спектрометрах высокого разрешения.

В повторяющиеся звенья ПАМAM-ОН входят третичные атомы азота, находящиеся в точках ветвления (группы $-(CH_2-CH_2-CO-NH-CH_2-CH_2-N)=$, см. рис. 2). Данные атомы N имеют неспаренные электроны и могут присоединять катионы H^+ , являющиеся результатом диссоциации воды. Обусловленные этим фактом электрические свойства ПАМAM-ОН могут быть исследованы методом электрофоретического ЯМР (ЭЯМР) [11], который основан на измерении скорости v_e заряженных частиц в электрическом поле E и последующем вычислении электрофоретической подвижности электролитов. Базовой импульсной ЯМР-методикой в таких экспериментах является ЯМР с ИГМП [11]. В измеряемом сигнале ЯМР фактор, связанный с электрофорезом заряженных частиц определяется выражением:

$$A(\mu, E, g) \propto \exp(-i\gamma g \delta v_e \mu E t_1), \quad (8)$$

где γ – гиромагнитное отношение резонирующих ядер; δ , g – длительность и амплитуда ИГМП, соответственно; E , t_1 – напряженность постоянного электрического поля и его длительность, соответственно, μ – электрофоретическая подвижность изучаемых молекул.

Благодаря фазочувствительному детектированию и возможности следить только за сигналом дендримера, нам удалось по (8) оценить величину электрофоретической подвижности ПАМAM-ОН и далее вычислить эффективный заряд дендримера, который для ПАМAM-ОН 3 и ПАМAM-ОН 4 был оценен на уровне $2 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Электрический заряд на цепях ПАМAM-ОН и обусловленные им кулоновские взаимодействия между макромолекулами наряду с отличающейся от неполярных поликарбосиланов структурой дендритной сетки обуславливают актуальность исследования СД ПАМAM-ОН дендримеров.

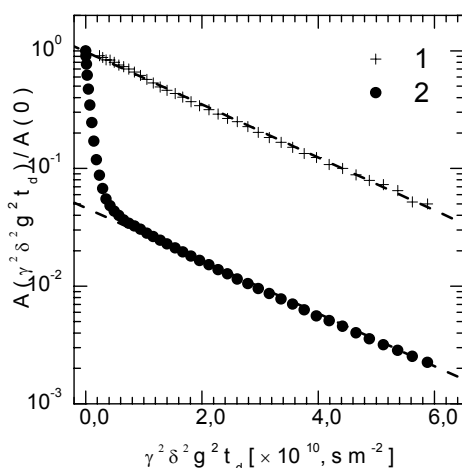


Рис. 11. ДЗ, полученные для ПАМAM-ОН 3 в растворе с метанолом ($\varphi = 0,053$).

Диффузионные затухания, полученные нами для ПАМAM-ОН, можно условно разделить на два вида: так называемые [5], одно-экспоненциальные (рис. 11, кр. 1) и двух-экспоненциальные ДЗ (рис. 11, кр. 2). Кривые первого вида фиксировались для спектральных линий дендримера, отстоящих далеко по оси частот от линий метанола в спектре высокого разрешения ЯМР. Кривые второго вида получены от линий дендримера, расположенных близко к линиям растворителя и потому перекрывающихся с ними. Из разложения таких ДЗ на экспоненциальные компоненты были вычислены КСД дендримера и метанола. Заметим, что

для метанола в растворах с ПАМAM-ОН, в отличие от толуола в растворах ПАКС 5 с дейтерированным хлороформом, не было зафиксировано молекул, которые двигались бы в течение времени диффузии ($t_d \sim 100$ мс) с КСД близким

к КСД дендримеров. Если принять во внимание достаточно «рыхлую» структуру дендритной матрицы исследованных ПАМAM-ОН [12], то вероятно, данный результат обусловлен слишком малым, по сравнению с временами диффузии, средним временем пребывания молекулы метанола внутри дендримера.

Влияние концентрации ПАМAM-ОН на их подвижность в растворах проиллюстрировано на рис. 12. На данных зависимостях можно условно выделить две характерные области, соответствующие режиму разбавленных растворов (при $\varphi \rightarrow 0$) и режиму концентрированных растворов (в рассматриваемом случае при $\varphi \rightarrow 0,5$).

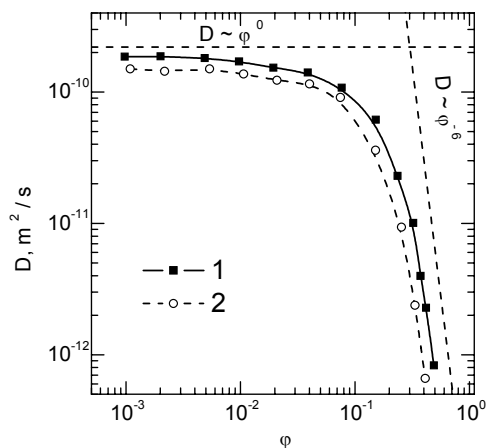


Рис. 12. Концентрационные зависимости КСД ПАМAM-ОН 3 (кр. 1) и 4 (кр. 2) в растворах с метанолом.

тальных кривых $D(\varphi)$ согласно выражению (2). Вид нормировочных функций L для ПАМAM-ОН каждой генерации определялся на основании результатов изучения спин-спиновой ЯМ релаксации для растворов ПАМAM-ОН, выполненного на спектрометре высокого разрешения Bruker AVANCE 300. На рис. 13

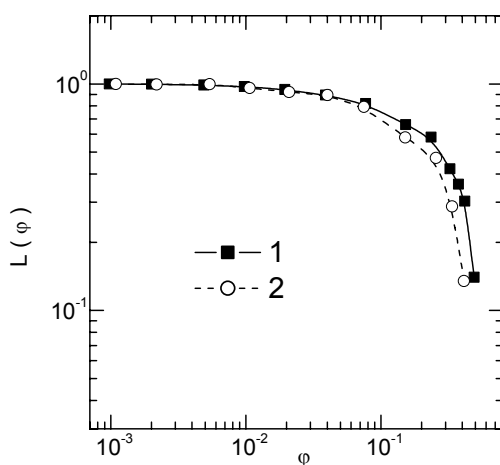


Рис. 13. L функции для ПАМAM-ОН третьего (кр. 1) и четвертого (кр. 2) поколений.

В соответствии с полученными данными, в пределах исследованной области концентраций макромолекул зависимости $D(\varphi)$ приближаются к двум асимптотам. Их вид формально можно описать скейлинговым выражением (1) с $\alpha = 0$ для асимптоты в пределе разбавленных растворов, а в области концентрированных растворов полученные зависимости $D(\varphi)$ приближаются к асимптотам вида (1) с показателем α порядка 6. Чтобы решить вопрос о получении кривой, аналогичной обобщенной концентрационной зависимости, обнаруженной для ПАКС и ПБКС, для ПАМAM-ОН, была также проведена процедура нормировки экспериментальных кривых $D(\varphi)$ согласно выражению (2). Вид нормировочных функций L для ПАМAM-ОН каждой генерации определялся на основании результатов изучения спин-спиновой ЯМ релаксации для растворов ПАМAM-ОН, выполненного на спектрометре высокого разрешения Bruker AVANCE 300. На рис. 13 представлены функции $L(\varphi)$, полученные по экспериментальным концентрационным зависимостям времен поперечной ЯМ релаксации ПАМAM-ОН 3 и ПАМAM-ОН 4 и выражению (3).

Таким образом, используя экспериментальные зависимости $D(\varphi)$ (рис. 12) и L функции, соответствующие каждому поколению макромолекул (рис. 13), теперь можно попытаться получить обобщенную концентрационную зависимость приведенных КСД ПАМAM-ОН так же, как это было сделано выше для поликарбосилановых дендримеров.

Концентрационные зависи-

мости приведенных КСД ПАМАМ-ОН, построенные в безразмерных осях $\log(D'(\varphi)/D_0)$ vs $\log(\varphi/\hat{\varphi})$, показаны на рис. 14. Как видно из этого рисунка, кривые экспериментальных концентрационных зависимостей КСД для обоих поколений ПАМАМ-ОН достаточно хорошо совпали и объединились в обобщенную концентрационную зависимость приведенных КСД ПАМАМ-ОН. Более того, полученная кривая совпала с аналогичной обобщенной зависимостью для ПАКС и ПБКС (рис. 14, кр. 3).

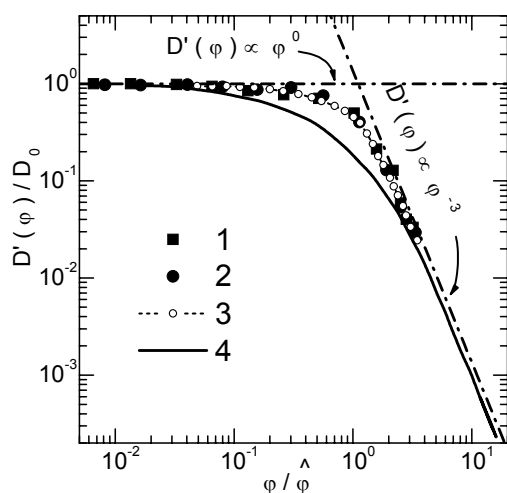


Рис. 14. Обобщенная концентрационная зависимость приведенных КСД ПАМАМ-ОН 3 (кр. 1) и 4 (кр. 2) в растворах с метанолом.

На рисунке также показаны обобщенная концентрационная зависимость КСД поликарбосиланов (кр. 3) и универсальная зависимость КСД макромолекул в растворах гибкоцепных линейных полимеров (кр. 4). Штрих пунктирными линиями показаны характерные асимптоты $D'(\varphi)/D_0 \propto (\varphi/\hat{\varphi})^0$ и $D'(\varphi)/D_0 \propto (\varphi/\hat{\varphi})^{-3}$.

Таким образом, полученный результат может свидетельствовать в пользу существования общих закономерностей СД дендримеров, имеющих место не только для поликарбосиланов, но и для дендримеров другой химической природы и строения. Примечательным оказывается факт независимости формы обобщенной концентрационной зависимости приведенных КСД дендримеров от индивидуальных физико-химических свойств исследованных систем дендример/растворитель. Небольшой электрический заряд на цепях ПАМАМ-ОН не оказал заметного влияния на форму обобщенной концентрационной зависимости приведенных КСД ПАМАМ-ОН.

Заметим, что величины критической концентрации $\hat{\varphi}$ для дендримеров ПАМАМ-ОН 3 и ПАМАМ-ОН 4 оказались равными $0,149 \pm 0,005$ и $0,133 \pm 0,005$, соответственно. Как и в случае поликарбосилановых дендримеров, значения $\hat{\varphi}$ для ПАМАМ-ОН уменьшаются с ростом ММ дендримера, что также свидетельствует о набухании макромолекул. Однако, имея только две точки M -зависимости критической концентрации $\hat{\varphi}(M)$, обсуждение ее особенностей представляется преждевременным.

ВЫВОДЫ

1. Методами ЯМР проведено исследование трансляционной подвижности и ядерной магнитной (ЯМ) релаксации макромолекул в растворах дендримеров различной химической природы и структуры дендритной матрицы, а также разных поколений (включая макромолекулы высоких поколений, $G > 5$) в широком диапазоне концентраций полимера (от 0,001 до 0,70 об. долей). Были изучены растворы полиаллилкарбосиланового (ПАКС) и полибутилкарбосиланового (ПБКС) дендримеров с дейтерированным хлороформом

и растворы полиамидоаминного дендримера с гидроксильными поверхностными группами (ПАМАМ-ОН) с протонированным метанолом. При этом исследование трансляционной динамики дендримеров высоких поколений было выполнено впервые.

2. Впервые показано, что концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии (КСД) макромолекул, полученные экспериментально для всех изученных в работе систем дендример/растворитель, могут быть преобразованы к единому виду и объединены, таким образом, в обобщенную концентрационную зависимость приведенных КСД дендримеров. Установлено, что данная обобщенная зависимость инвариантна относительно индивидуальных характеристик дендритных макромолекул (молекулярной массы и строения полимерной матрицы, химической природы ее мономерных звеньев, наличия небольшого электрического заряда на цепях макромолекулы). Существование обобщенной концентрационной зависимости приведенных КСД дендримеров дает основания для утверждения о существовании общих закономерностей СД дендритных макромолекул в растворах.

3. На основании результатов сравнительного анализа полученной обобщенной концентрационной зависимости приведенных КСД дендримеров с аналогичной зависимостью для растворов линейных гибкоцепных полимеров высказано предположение о том, что обнаруженное различие между ними в области промежуточных концентраций обусловлено отсутствием для дендримеров межцепочечных зацеплений и значительных взаимных проникновений макромолекул. Это подтверждается совпадением обобщенных концентрационных зависимостей приведенных КСД дендримеров и глобулярных белков, для которых зацепления и взаимные проникновения не возможны из-за чрезвычайной плотной конформации полипептидной цепи в водных растворах.

4. Для высоких поколений ПАКС установлено, что процесс спинрешеточной ЯМ релаксации дендримеров описывается спектром времен T_{1i} . Показано, что существование данного спектра следует объяснять не только присутствием в дендритной матрице неэквивалентных протонов, но и различиями локальной подвижности эквивалентных протонов в зависимости от их положения относительно ядра дендримера.

5. Впервые для систем макромолекула/низкомолекулярное вещество получены скейлинговые молекулярно-массовые зависимости критической концентрации («концентрации перекрывания» дендритных сфер) $\phi(M) \propto M^{-0,18 \pm 0,01}$ для ПАКС и $\phi(M) \propto M^{-0,100 \pm 0,005}$ для ПБКС, на основании результата анализа которых установлено, что плотность собственных мономерных звеньев дендримеров в растворах уменьшается с ростом их молекулярной массы. Это свидетельствует о набухании дендритных сфер в растворах, хотя и в существенно меньшей степени по сравнению с набуханием клубков гибкоцепных линейных полимеров. Показано, что степень набухания дендримеров коррелирует с функциональностью ядра: для макромолекул ПАКС с трифункциональным ядром степень набухания и показатель степени при молекулярной массе дендримера в зависимости $\phi(M)$ больше, чем для ПБКС с четырехфункциональным ядром.

6. Продемонстрирована возможность применения селективных методик ЯМР для изучения электрических свойств дендритных макромолекул (электрофоретический ЯМР) и исследования процессов молекулярного обмена между растворителем, находящимся внутри и снаружи дендримера (ЯМР с ИГМП). Последний результат указывает на принципиальную возможность применения метода ЯМР с ИГМП для исследования эффектов взаимодействия дендритных макромолекул с молекулами окружения и для получения информации, необходимой, например, при разработке технологий использования дендримеров в качестве транспортирующих агентов.

Автор выражает искреннюю благодарность

- научному руководителю, зав. кафедрой молекулярной физики КГУ, проф. Скирде Владимиру Дмитриевичу за продуктивные дискуссии и обсуждение результатов исследований, за помощь, поддержку и внимание, оказанные во время подготовки материалов и написания диссертации;

- научному руководителю в рамках проекта INTAS YSF – 00-134, главе департамента модификации поверхностей Дрезденского института исследования полимеров (IPF, Дрезден, ФРГ) доктору Ульриху Шелеру (Dr. Ulrich Scheler) за любезно предоставленную возможность пройти научную стажировку в лаборатории ЯМР IPF и провести исследования растворов полиамидаминных дендримеров;

- Игнатъевой Г.М., Татариновой Е.А. и всему коллективу лаборатории синтеза элементоорганических полимеров Института синтетических полимерных материалов РАН (г. Москва) за предоставленные образцы растворов поликарбосилановых дендримеров;

- коллективам кафедры молекулярной физики КГУ и департамента модификации поверхностей Дрезденского института исследования полимеров (Дрезден, Германия) за искреннюю поддержку и помощь во время подготовки материалов диссертации;

- проф. Валерию Игнатъевичу Коваленко (ИОФХ РАН, Казань); чл.-кор. РАН, проф. Азизу Мансуровичу Музафарову (ИСПМ РАН, Москва); акад. РАН, проф. Александру Никифоровичу Озерину (ИСПМ РАН, Москва); проф. Михаилу Афанасьевичу Крыкину (ИСПМ РАН, Москва); проф. Лилии Миниахмедовне Амировой (КГТУ им. Туполева, г. Казань) и доц. Рустему Рафаэловичу Амирову (КГУ, г. Казань) за плодотворные дискуссии и консультации;

- Международной ассоциации INTAS (проект INTAS YSF – 00-134, 2000-2002 г.г.), Минобразованию РФ и фонду BRHE (проект НОЦ КГУ REC-007 «Материалы и технологии XXI в.»), Российскому фонду фундаментальных исследований (проект РФФИ 00-03-33071а), Минобразованию РФ и программе «Университеты России» (проект УР.05.01.034), а также программам «ИНТЕГРАЦИЯ» за финансовую поддержку, оказанную на разных этапах работы над диссертацией.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ihre H. Characterization, and ^1H NMR Self-Diffusion Studies of Dendritic Aliphatic Polymers Based on 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionic Acid and 1,1,1-Tris(hydroxyphenyl)ethane/ H. Ihre, A. Hult, E. Söderlind // J. Am. Chem. Soc.–1996.–V.118.–P.6388–6395.
2. Gorman C.B. Molecular Structure–Property Relationships for Electron-Transfer Rate Attenuation in Redox-Active Core Dendrimers/ C.B. Gorman, J.C. Smith, M.W. Hager, B.L. Parkhurst, H. Sierzputowska-Gracz, C.A. Haney// J. Am. Chem. Soc.–1999.–V.121.–P.9958–9966.
3. Rietveld I.B. Self-Diffusion of Poly(propylene imine) Dendrimers in Methanol/ I.B. Rietveld, D. Bedeaux // Macromolecules.–2000.–V.33.–P.7912–7917.
4. Wong Sh. Effect of Branching on the Scaling Behavior of Poly(ether amide) Dendrons and Dendrimers/ Sh. Wong, D. Appelhans, B. Voit, U. Scheler// Macromolecules.–2001.–V.34.–P.678–680.
5. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров.–Казань: Изд-во Казанского гос. ун-та, 1987.–224 с.
6. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров/ Пер. с англ. под ред. акад. И.М. Лифшица.–М.: Мир, 1982.–368 с.
7. Skirda V.D. On the Generalized Concentration and Molecular Mass Dependences of Macromolecular Self-Diffusion in Polymer Solutions/ V.D. Skirda, V.I. Sundukov, A.I. Maklakov, O.E. Zgadzai, I.R. Gafurov, G.I. Vasiljev// Polymer.–1988.–V.29.–P.1294–1300.
8. Nesmelova I.V. Generalized Concentration Dependences of Globular Protein Self-Diffusion Coefficients in Aqueous Solutions/ I.V. Nesmelova, V.D. Skirda, V.D. Fedotov // Biopolymers.–2002.–V.63.–P.132–140.
9. Tomalia D.A. Starburst Dendrimers: Molecular-Level Control of Size, Shape, Surface Chemistry, Topology, and Flexibility from Atoms to Macroscopic Matter/ D.A. Tomalia, A.M. Naylor, W.A. Goddard III // Angew. Chem. Int. Ed. Engl.–1990.–V.29.–P.138–175.
10. Способ измерения T_1 продольной ядерной магнитной релаксации: А.С. 1578608 СССР/ Идиятуллин Д.Ш., Скирда В.Д., Смирнов В.С.–Опубл.1990.–БИ №2.
11. Scheler U. Determination of Effective Size and Charge of Polyelectrolytes by Diffusion and Electrophoresis Nuclear Magnetic Resonance (NMR)/ U. Scheler // Handbook of Polyelectrolytes and Their Applications /Eds. C.K. Tripathy, J. Kumar, H.S. Nalwa (Foreword by A.G. MacDiarmid, N. Laureate)–NY, American Scientific Publishers, 2002.–V.2.–Ch.6.–P.173–187.
12. Pötschke D. Analysis of the Structure of Dendrimers in Solution by Small-Angle Neutron Scattering Including Contrast Variation/ D. Pötschke, M. Ballauff, P. Lindner, M. Fischer, F. Vögtle // Macromolecules.–1999.–V.32.–P.4079–4097.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Sagidullin A.I. Generalized Concentration Dependence of Self-Diffusion Coefficients in Poly(allylcarbosilane) Dendrimer Solutions/ A.I. Sagidullin, A.M. Muzafarov, M.A. Krykin, A.N. Ozerin, V.D. Skirda, G.M. Ignat'eva // *Macromolecules*.–2002.–V.35.–No.25.–P.9472–9479.
2. Sagidullin A. Self-Diffusion and Nuclear Magnetic Relaxation of Dendritic Macromolecules in Solutions/ A. Sagidullin, V.D. Skirda, E.A. Tatarinova, A.M. Muzafarov, M.A. Krykin, A.N. Ozerin, B. Fritzing, U. Scheler// *Appl. Magn. Reson.*–2003.–V.25.–Issue 1.–P.129–156.
3. Sagidullin A. Self-Diffusion of Low-Generation PAMAM Dendrimers with Hydroxyl Surface Groups in Solutions: A General Regularity/ A. Sagidullin, B. Fritzing, U. Scheler, V.D. Skirda// *Polymer*.–2004.–V.45.–Issue 1.–P.165–170.
4. Сагидуллин А.И. Самодиффузия молекул полиаллилкарбосиланового дендримера в растворах с дейтерированным хлороформом/ А.И. Сагидуллин, Е.Н. Васина, В.Д. Скирда// *Структура и динамика молекулярных систем. Сборник статей.*– Москва, 2000.– Вып. VII.– С. 70–73.
5. Сагидуллин А.И. «Обобщенная» концентрационная зависимость коэффициентов самодиффузии молекул полиаллилкарбосиланового дендримера старших поколений/ А.И. Сагидуллин, А.М. Музафаров, М.А. Крыкин, А.Н. Озерин, В.Д. Скирда// *Структура и динамика молекулярных систем. Сборник статей.*–Йошкар-Ола, 2001.–Вып. VIII.–Ч.1.– С.90–95.
6. Сагидуллин А.И. К вопросу о размерах дендримеров в растворах (по результатам метода ЯМР с ИГМП)/ А.И. Сагидуллин, А.М. Музафаров, М.А. Крыкин, А.Н. Озерин, В.Д. Скирда // *Структура и динамика молекулярных систем. Сборник статей.*–Йошкар-Ола, 2001.–Вып. VIII.– Ч.1.– С.95–98.
7. Сагидуллин А.И. Исследование самодиффузии полиамидоаминного дендримера с гидроксильными поверхностными группами методом ЯМР с ИГМП/ А.И. Сагидуллин, B. Fritzing, U. Scheler, В.Д. Скирда // *Структура и динамика молекулярных систем. Сборник статей.*–Уфа-Казань-Москва-Йошкар-Ола, 2002. –Вып. IX.–Т.2.–С.117–121.
8. Сагидуллин А.И. Особенности процесса спин-решеточной релаксации полиаллилкарбосилановых дендримеров/ А.И. Сагидуллин, Н.М. Азанчеев, В.Д. Скирда, А.М. Музафаров, М.А. Крыкин, А.Н. Озерин// *Структура и динамика молекулярных систем, Сборник статей.*–Уфа-Казань-Москва-Йошкар-Ола, 2002. –Вып. IX.–Т.2.–С.122–125.
9. Сагидуллин А.И. К вопросу о межмолекулярном обмене между дендримерами и растворителем/ А.И. Сагидуллин, А.М. Музафаров, U. Scheler, А.Н. Озерин, М.А. Крыкин, В.Д. Скирда// *Структура и динамика молекулярных систем, Сборник статей.*–Казань-Москва-Йошкар-Ола-Уфа, 2003. – Вып. X.–Ч.1.–С.32–35.
10. Сагидуллин А.И. Трансляционная подвижность молекул фосфорсодержащего дендримера в растворах тетрагидрофурана/ А.И. Сагидуллин, В.Д. Скирда, Г.И. Васильев, Е.Н. Васина, В.И. Коваленко // *Тез. докл. II Всерос. Каргинского симпозиума (с международным участием) «Химия и физика полимеров в начале XXI в.»*, Черноголовка, 29-31 мая 2000 г.– Черноголовка, 2000.– Ч.2.–С.С4-3.

11. Sagidullin A.I. On "Generalized" Concentration Dependence of Self-Diffusion Coefficients for High-Generation Molecules of Polyallylcarbosilane Dendrimers in Solutions with Deuterium Chloroform/ A.I. Sagidullin, M.A. Krykin, A.N. Ozerin, A.M. Muzafarov, V.D. Skirda// 14th European Symposium on Polymer Spectroscopy, Book of abstracts, Dresden, Sept. 2–5, 2001. – Dresden, Germany, 2001.– P.129.
12. Сагидуллин А.И. Исследование самодиффузии макромолекул в растворах полиаллилкарбосилановых дендримеров/ А.И. Сагидуллин, В.Д. Скирда, А.М. Музафаров, Г.М. Игнатьева// Тез. докл. I Республиканского Форума молодых ученых и специалистов, IV науч.-практ. конф. молодых ученых и специалистов Республики Татарстан. Физ.-мат. Направление, Казань, 11-12 декабря 2001.–Казань, 2001.– С.27.
13. Sagidullin A. Partial and Common Regularities of Macromolecular Self-Diffusion in Dendrimer Solutions/ A. Sagidullin, A.M. Muzafarov, B. Fritzinger, U. Scheler, A.N. Ozerin, A.M. Krykin, V.D. Skirda // Joint 6th Austrian Polymer Meeting and XXIst International H.F. Mark-Symposium. Book of abstracts, Vienna, Sept. 15-17, 2003.– Vienna, Austria, 2003.–P.S-107.
14. Fritzinger B. NMR Investigations on Scaling Behavior, Effective Size and Solution Behavior of Dendrimers/ B. Fritzinger, A. Sagidullin, U. Scheler // 2nd International Symposium on "Reactive Polymers in Inhomogeneous Systems, Melts and at Interfaces", Book of abstracts, Dresden, Spt. 28 – Oct. 1, 2003.–Dresden, Germany, 2003.– P.S1/32.
15. Sagidullin A. Diffusion of Dendrimers: Generalized Concentration Dependence and Its Features/ A. Sagidullin, V.D. Skirda, A.M. Muzafarov, A.N. Ozerin, M.A. Krykin// 3rd International Dendrimer Symposium, Book of abstracts, Berlin, Spt. 17-20, 2003–Berlin, Germany, 2003.–P.73.